

た特開平2000-44966に開示されているように、触媒存在下で水素化分解して、ハロゲン化された低分子化合物として除去回収する。処理温度は熱分解の場合と同様に300～420℃の高温である。しかし、これらの場合、熱分解あるいは水素分解されるために、油あるいはガスとして回収し利用できるものの、樹脂としては再利用できないばかりか、処理時の加熱によってダイオキシンなどが生成する危険性がある。

このようにハロゲンを含む難燃性樹脂組成物において、ハロゲンを無害化しつつの樹脂の再利用を促進する方法に関する技術の開示は見られない。

SUMMARY OF THE INVENTION

本発明ではこれら課題に対し、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物におけるハロゲンの無害化のため、有害なハロゲン化ジベンゾダイオキシンや、ハロゲン化ジベンゾフランを発生することなく、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からの脱ハロゲンを可能にすると共に、樹脂の再利用も可能とするハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を提供することを目的とする。

上記目的を達成するため本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、前記樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させるよう構成されている。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱硬化性樹脂である場合、200℃以上かつ前記熱硬化性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、前記熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料と、脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させるよう構成さ

れている。

また、前記熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料が、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱可塑性樹脂である場合、前記熱可塑性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、ハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させるよう構成されている。

また、ハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料が、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、プロモホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

また、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方

法は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、前記樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料と、せん断力を加えて混練することにより接触させるよう構成されている。

なお、せん断力を加えて混練することによる接触は、2軸混練機押出し機、ニーダまたは回転ロールによることが好ましい。

以上における脱ハロゲン化材料は、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましい。

以上におけるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物と、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料への接触は、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、前記混合材料の液相またはかつ気相との接触するように構成されていることが好ましい。

また、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることに先んじて、接触雰囲気中の酸素を排除することが好ましい。

さらに、酸素を排除する工程は、窒素ガスを送気して前記雰囲気内の気体を窒素ガスに置換する置換工程及び／又は、排気により前記雰囲気内の気体を排出し減圧する減圧工程であることが好適である。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させる系において発生する物質を、アルカリ溶液に通すことが好ましい。

以上において、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物におけるハロゲンがデカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化(アルキル)フェノール、トリス(トリブロモフェノキシ)トリアジン、臭素化ポリスチレン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ペンタブロモベンジルアクリレート、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ビス(トリブロモフェノキシエタン)、テトラブロモビスフェノールA-エポキシオリゴマー/ポリマー、テトラブロモビスフェノールA-カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA-ビス(2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノールA-ビス(アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノールSでなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を構成していることが好適である。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、少なくともガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパー、綿布、アスベストから成る群から選択される少なくとも一つを基材を、エポキシ樹脂またはフェノール樹脂によって含浸してなるプリプレグを積層成形してなる樹脂積層品に、導体パターンを形成し、電子部品を装着したプリント回路板であることが好まし

い。

また、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、テレビ、ディスプレイまたはパーソナルコンピュータの筐体であり、脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることに先んじて、粉碎する工程を有することが好適な例である。

さらに、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が、金属線を覆ってなるよう構成された複合物であり、前記脱ハロゲン化材料と脱ハロゲン化促進材料を含む混合材料に接触させることにより、金属が分離されるよう構成されていることが好適な例である。

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

【図 1】

(A) ～ (D) は本発明の実施の形態を説明するための模式断面図

【符号の説明】

- 1 反応槽
- 2 混合材料液相
- 3 ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物
- 4 混合材料気相

PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明の処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、樹脂が単体で、あるいは結合材として充填材、基材、添加物などが加えられ、混練あるいは硬化反応により組成物となる。熱硬化性樹脂としては、例えば不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタ

ン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などが、熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、PBT樹脂、PET樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂などが用いられる。

不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物の例としては、充填材、増粘剤、離型剤、ワックス、着色剤などを加えたBMC、SMCなどの成形品、ガラスなどのフレーク、繊維などを加えたライニング材、ワックスなどを加えた塗料、充填材などを加えたパテ、骨材、充填材などを加えたレジンコンクリート、フィラー、顔料などを加えた人工大理石、発泡剤などを加えたフォーム、硬化促進剤、安定剤などを加えた接着剤などが挙げられる。

樹脂組成物の充填材、骨材として用いられるのは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムのような炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウムのような（亜）硫酸塩、クレー、マイカ、ガラスバルーン、モンモリロナイト、ケイ酸、カオリン、タルクのようなケイ酸塩類、シリカ、珪燥土、酸化鉄、軽石バルーン、酸化チタン、アルミナのような酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムのような水酸化物、グラファイト、ガラス繊維、炭素繊維、アスベスト繊維などの無機充填材；ならびに、木粉、もみ殻、木綿、紙細片、ナイロン繊維、ポリエチレン繊維、木材、パルプ、セルロースなどの有機充填材などが挙げられる。

増粘剤としては、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、安息香酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水マレイン酸などが挙げられる。

離型剤としては、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。

ワックスとしては、ヘキストワックス、カルナバワックス、パラフィン

などが挙げられる。

着色剤としては、チタンホワイト、酸化クロム、カーボンブラックなどが挙げられる。

ユリア樹脂、メラミン樹脂を結合材とする樹脂硬化物としても、不飽和ポリエステル樹脂と同様の充填材、基材、添加物などが加えられた成型品、接着剤、塗料などが例として挙げられる。

また、ポリウレタン樹脂を結合材とする場合も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の添加物などが加えられた樹脂硬化物、主にフォーム、塗料、接着剤が例として挙げられる。

また、フェノール樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物の例としては、上記不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物と同様の組成物以外に、マット状ガラス繊維、ガラス繊維の織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、綿布、アスベストなどを基材とし、それにレゾール型フェノール樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。さらに接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。

エポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物も、不飽和ポリエステル樹脂と同様の例以外にフェノールの場合と同様に、ガラス繊維の織布または不織布、ポリエステル繊維またはアラミド繊維の織布または不織布、紙、マイカペーパーなどを基材とし、それにエポキシ樹脂を含浸させ得られたプリプレグを積層成形した樹脂積層品が挙げられる。この場合も、接着剤を塗布した銅箔を乗せて積層成形すれば銅張積層板となる。銅ペーストなどもエポキシ樹脂を結合材とする熱硬化性樹脂組成物である。

その他、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂を結合材とした熱硬化性樹

09898338-070301

脂組成物が、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法の対象となる。

また、熱可塑性の樹脂組成物としては、例えばポリスチレンが用いられる。ポリスチレンが単体で用いられることもあるが、充填材、強化繊維、離型剤、ワックス、着色剤などを使用されることが多い。ポリスチレンは、絶縁性や耐水性に優れるために、テレビやパソコンのキャビネットやハウジング、パネルなどとして電器工業製品に、その他、家具建材、日用雑貨の分野などに用いられる。また、耐衝撃性を高めるためにポリブタジエンとグラフト重合した耐衝撃性ポリスチレンもある。あるいは発泡したポリスチレンは、緩衝材や保温材として用いられる。

その他、ポリカーボネート、PET樹脂、PBT樹脂、塩化ビニル樹脂なども、同様に、充填材、強化繊維、離型剤、ワックス、着色剤などを含有して組成物として、家庭用品、建築材料、自動車部品、工具類、機械部品、電気器具類、電気絶縁材料などの成形品、光ディスク、磁気ディスク、配管、繊維、ラミネート用、コーティング用、フィルム、シートなどとして用いられる。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供されるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、添加物としてハロゲンを含む難燃剤を含有している（添加型）、または樹脂骨格中にハロゲンを含む難燃構造を有している（反応型）。反応型の場合、樹脂そのものが難燃剤でもある。これら難燃剤による難燃機構を担うのがハロゲンである。このハロゲンが、樹脂組成物が加熱されたときに、活性ハロゲンとなって発生し、樹脂組成物の表面を覆うことにより酸素を遮断し、樹脂組成物が燃焼することを困難とする。

難燃性を発揮するハロゲンは、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブ

ロモフェニル) プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス (2, 3-ジブロモプロピル) イソシアヌレート、2, 2-ビス (4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジブロモフェニル) プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス (ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロドデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化 (アルキル) フェノール、トリス (トリブロモフェノキシ) トリアジン、臭素化ポリスチレン、オクタブロモトリメチルフェニルインダン、ペンタブロモベンジルアクリレート、ポリジブロモフェニレンオキサイド、ビス (トリブロモフェノキシエタン)、テトラブロモビスフェノール A-エポキシオリゴマー/ポリマー、テトラブロモビスフェノール A-カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノール A-ビス (2, 3-ジブロモプロピルエーテル)、テトラブロモビスフェノール A-ビス (アリルエーテル)、テトラブロモビスフェノール S となる群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物を構成して樹脂組成物中に存在している。これら難燃性ハロゲンは、本発明の脱ハロゲン化処理方法によって最適に処理される。また、これら難燃性ハロゲンは添加剤として樹脂組成物中に存在している場合もあれば、ビスフェノール A 系エポキシ樹脂の主鎖構造単位であるビスフェノール A 部位におけるベンゼン環に、臭素を付加してテトラブロモビスフェノール A 構造を樹脂骨格中に有するエポキシ樹脂や、骨格中に塩素を有するポリ塩化ビニル樹脂のように反応型の場合もある。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される熱硬化性樹脂における一部化学結合を分解し樹脂原料を生成する脱ハロゲン化促進材料は、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロ

樹脂が分解されることによって、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は崩壊する。すなわちハロゲンを含む難燃性樹脂組成物は、硬化あるいは成形によって束縛していた形状を保持できなくなる。従って、内部に位置する組成物構成分子や、樹脂に含まれる難燃剤など添加剤がさらされ易くなる。ハロゲンを含む化合物も同じく混合材料にさらされ易くなる。従って、混合材料が含む脱ハロゲン化材料とも反応機会が増し、結果として脱ハロゲン化作用を受け、ハロゲンが脱離することになる。特に上記に列挙した脱ハロゲン化材料とは効果的に反応する。また、反応型の難燃剤であって樹脂骨格中にハロゲンを含む場合であっても、樹脂が分解され崩壊することによって、同様に混合材料に含まれる脱ハロゲン化材料とも反応機会が増して、脱ハロゲン化作用を受け、より多くのハロゲンが脱離することになる。

なお、樹脂のほうは分解されるものの、熱分解のようにガスやオイルまでに分解されず、樹脂構成単位として回収されるために、再び樹脂原料として再利用することができる。

また、本発明の脱ハロゲン化処理方法に供されるハロゲンを含む難燃剤を溶解する脱ハロゲン化促進材料が、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromoホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソpreneングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノ

ン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

これら上記の脱ハロゲン化促進材料は、ハロゲンを含む難燃剤を樹脂の熱分解温度未満の温度で接触させることによって、非常に良好な溶媒となり、難燃剤を溶解する。そのため難燃剤が脱ハロゲン化促進材料中に均一に分散した状態となり、脱ハロゲン化材料にとって均一な反応系を提供するために、脱ハロゲン化反応が促進される。

なお、ハロゲンが樹脂骨格中に存在する反応型の難燃剤の場合は、樹脂そのものが脱ハロゲン化促進材料に溶解する。

また、脱ハロゲン化促進材料は、樹脂に対して親和性を示す方が好ましい。樹脂に対してなじむことで、樹脂中に分散する難燃剤の溶解がより促進されるためである。

09090330.070301

なお、樹脂のほうは溶解されるだけで分解など影響されていないために、再び樹脂材料として再利用することができる。

本発明の脱ハロゲン化処理方法に供される脱ハロゲン化材料は、例えばテトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種である。

これら脱ハロゲン化材料は、上記脱ハロゲン化促進材料と混合された混合材料として、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物に接触させる。なお、脱ハロゲン化材料は脱ハロゲン化促進材料に溶解していても、分散していても良い。

これら脱ハロゲン化材料は、脱ハロゲン化促進材料100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは1～10重量部混入される。

また、テトラリンは、脱ハロゲン化促進材料でもあり、脱ハロゲン化材料でも有る。従って、両者からテトラリンを選択した混合材料は結果としてテトラリン単体となることも有る。

このように、本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法により、脱ハロゲン化反応を容易とし、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からハロゲン脱離させることができると共に樹脂を再利用することができる。

本発明において、混合材料へのハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の接触とは、必ずしも樹脂組成物が液相の混合材料に完全に浸っている必要はない(図1(A)参照)。樹脂組成物の一部が混合材料の液相に浸っており、一部が混合材料の気相にされられていてもよい(図1(B)参照)、その

全体が、液相に浸らず気相にさらされているだけでも良い（図1（C）参照）。また、混合材料の気相しか存在せず、その気相にさらされているだけでも良い（図1（D）参照）。また、混合材料は今述べたように、液相、気相の両方あり得る。気相での混合材料との反応が可能となることによって、処理に使用する量を大幅に削減することができる。なお、図1において、1は反応槽、2は混合材料液相、3はハロゲンを含む難燃性樹脂組成物、4は混合材料気相を示す。

また、本発明において、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料との混合材料と、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の接触をさらに促進するために、機械的に加圧することもできる。

好適な例の1つは、せん断力である。脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料との混合材料と、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物を含む系にせん断力を加えることによって、混合材料とハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の混合分配が進むと共に、加圧され、分解、溶解、反応の機会が大きく増加し、本発明の脱ハロゲン化の効率が大幅に向上する。

せん断力を加える工程な装置の例は、2軸混練押出し機、ニーダ、回転ロールである。いずれの装置においても、圧力、回転数、ブレードを最適化することによって、脱ハロゲン化の効率を向上させることができる。

また、本発明において、熱硬化性樹脂の脱ハロゲン化促進材料による部分分解において、大きな反応速度が得るためには、高温である方が好ましく、特に200℃以上で飛躍的に加速される。しかし、温度が高すぎると、熱分解が起こり圧力が高くなりすぎ高耐圧の反応器が必要となること、分解によるガスあるいはオイル生成成分が多くなるために樹脂としての再利用が困難になること、混合材料自体の分解も問題となること、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤など劣化反応も活発になることから、混

合材料への接触時における温度は樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。このように、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱硬化性樹脂である場合、200℃以上かつ前記熱硬化性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で加温することが好ましい。

また、熱可塑性樹脂の脱ハロゲン化促進材料による溶解においても高温である方が好ましいが、温度が高すぎると、樹脂の熱分解が起こり圧力が高くなりすぎ高耐圧の反応器が必要となること、分解によるガスあるいはオイル生成成分が多くなるために樹脂としての再利用が困難になること、混合材料自体の分解も問題となること、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤など劣化反応も活発になることから、混合材料への接触時における温度は樹脂の熱分解温度未満であることが好ましい。例えば樹脂にポリスチレンを用いた場合、熱分解温度は300℃である。このように、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が熱可塑性樹脂である場合、熱可塑性樹脂組成物の熱分解温度未満の温度で加温することが好ましい。

以上のように、脱ハロゲン化促進材料と脱ハロゲン化材料の混合材料への接触における温度は、熱分解温度以下の温度で加温することが好ましい。

また、本発明の処理方法においては、脱ハロゲン化材料は、脱ハロゲン化促進材料の酸化劣化を防ぐ作用も有るため、加温によっても脱ハロゲン化促進材料の劣化は少なく、繰返し使用することが可能である。

さらに本発明では、脱ハロゲン化材料の酸化劣化を防ぐため、あるいはハロゲンを含む難燃性樹脂組成物が含む充填剤などの酸化劣化などを防ぐために、接触雰囲気内の酸素を排除する工程を有することができる。酸素を排除する工程の1例は、窒素を送気して接触雰囲気内の気体を窒素置換する工程である。窒素を送気するには、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に、ガス導入管および排気バルブを設け、窒

素ガスポンベから直接送気するなどしてできる。

また他の例としては、減圧して接触雰囲気内の気体を排気する工程である。減圧するには、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物および混合材料を仕込んだ槽に排気バルブを設け、真空ポンプを配管するなどしてできる。どちらの工程においても、分解液を攪拌したり、適度に加温したりすることによって酸素排除の効率を上げることができる。

好ましい工程は、窒素の送気によって分解液内の気体を窒素置換した後に、分解槽内の気体を減圧排気する工程である。

これら酸素排除の前処理の後に処理を行うことにより、脱ハロゲン化材料の酸化による劣化を防ぎ、効果的に脱ハロゲン反応に関与することができる。また、高温反応処理時の主な脱ハロゲン化促進材料の劣化原因である酸化を防ぎ、脱ハロゲン化促進材料の寿命を延ばし繰り返し使用性を向上させる。さらにハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の充填剤などを構成する金属などの酸化劣化なども防止し、分離回収されたときの品位も向上することができる。

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法においては、難燃性樹脂組成物において脱ハロゲン反応が起こり、例えばハロゲン化水素、ハロゲン化金属などが生成する。この発生する物質をアルカリ溶液に通すことによって、ハロゲン化合物を回収することもできる。アルカリ溶液を構成するアルカリには、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などを用いることができる。また、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。

アルカリ溶液に回収したハロゲン化合物は、濃縮などの工程によって溶媒と分離でき、ハロゲン化塩として回収再利用できる。

以下、具体的に実施の形態を挙げて本発明をより詳細に説明する。

(実施の形態1)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法における実施の具体的形態について説明する。

本実施の形態では、エポキシ樹脂をバインダとしたハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である積層板を例に本発明の脱ハロゲン化処理方法について説明する。

テトラブロモビスフェノールAにエピクロロヒドリンを反応させて得られる難燃性エポキシ樹脂100重量部に、硬化剤であるメチルエチルケトンオキシムブロックド4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート4重量部と、アセトンと2-メトキシエタノールの混合溶剤(45/55重量比)を100重量部混ぜてエポキシ樹脂液を得た。メチルエチルケトンオキシムブロックド4-4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

このエポキシ樹脂液をガラス繊維織布に含浸させた後、加熱して溶剤を蒸発させ、プレプリグを製造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、さらに上面に変性エポキシ樹脂を接着剤として塗布した銅箔を載せてプレスに挿入し、加熱加圧して硬化させ、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物である銅張積層板を得た。

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオ

キシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させて処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化促進材料としてテトラリンを、脱ハロゲン化材料として次亜りん酸ナトリウムを選択し混合材料を構成した。

積層板を、この混合材料に浸漬しステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉し、その後容器ごと270℃で5時間加温した。その後、処理温度を190、200、250、300、330℃と変えて同じ処理を行った。さらに、分解槽に設けられたノズルに真空ポンプを接続し、反応容

器内の気体を排気し減圧した後に容器を密閉して加温する以外は同じの手順を得た処理も270℃で同様に行った。また、積層板を、ステンレス製の反応容器に仕込んだ後、容器を密閉して270℃に加熱した状態で、高圧の送液ポンプにより反応容器内部につながる導入管を通じて混合材料を吹込んだものについても5時間加温を保持した。この場合、積層板は終始、混合材料の気相にだけ接触していることになる。

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃を維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

その結果、まず処理温度が180℃では、積層板の樹脂部分に変色の跡が見られるものの難燃性樹脂組成物である銅張積層板は形状を留め、強度もほとんど変化していなかった。一方、200、250、270、300℃の処理では、結合材である熱硬化性樹脂は分解され、混合材料中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残すのみとなった。ガラス繊維織布は、積層板製造工程で重ね合わせた枚数に簡単に分離できる状態であった。この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、200℃以上ではハロゲンを含む難燃性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の70%以上を回収していることがわかった。それに対して、190℃の処理では、それぞれ2%の臭素回収率しか得られなかった。脱ハロゲン化促進材料によって樹脂架橋鎖が分解されることにより、樹脂は崩壊し脱ハロゲン化材料による脱ハロゲン化反応が促進されることがわかる。混合材料中に溶解もしくは分散している生成物を分析したところ、エポキシ樹脂主鎖と同様の構造をしており、分子量は硬化前よりもブロードな分布を示していた。また、

水酸基など官能基を有しており、本実施例で用いたものと同様の硬化剤によって再硬化できた。このように回収された生成物は、樹脂の原料として再利用することができる。

一方、330℃で処理した場合も、容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、同様に積層板が含有していた臭素の70%を回収していた。しかし、その他多量のガスを発生しており、熱分解が起こっていることが認められた。反応後の容器内はタール、オイルなどが付着し、ガラス繊維織布や銅箔はひどく汚れており、異臭を放っていた。このように300℃を超える高温での処理によっても、臭素を脱離することができるが、樹脂は熱分解され再利用することが不可能であると共に、共存するガラス繊維や銅箔も回収して再利用することはできない。

次に、真空ポンプによる排気減圧を行ってから270℃で処理した場合も、同様に積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔を残すのみであった。しかし、混合材料は排気前処理を行わなかった場合が濃い茶褐色を帯びているのに比べて、うすい褐色を帯びている程度であった。この褐色は臭素に由来するものであり、このことから難燃エポキシ樹脂中の臭素が脱離していることがわかる。また、排気前処理を行わなかった場合の混合材料の濃い茶褐色は、混合材料の劣化を示しており、容器内に存在する酸素による酸化が原因と思われる。同様の傾向を示すのは、分離後に回収された銅箔であり、減圧脱気を行った方が、明らかに酸化劣化の程度が少なかった。また、ガラス繊維織布においても、減圧脱気を行った方が混合材料の劣化が少ない分、汚れも少なく、洗浄も容易である。このように樹脂の熱分解温度を超える温度で処理した場合は、ハロゲンも脱離できるもの、樹

脂や充填剤などを再利用することができない。

また、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、減圧排気前処理を行った方が多く、85%の回収率であった。これは減圧排気による酸素除去のため、酸素と反応する脱ハロゲン化促進材料が減り、より臭素脱離反応に寄与したからである。

積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解され、分解材料中に溶解もしくは分散し、積層板は基材であるガラス繊維織布、銅箔が剥がれていたが、若干分解残りの樹脂が残存していた。混合材料の気相によっても同様に処理できるが、処理に少し時間がかかる。容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。

この場合、水酸化ナトリウムによってトラップされた臭素は、液相も含む浸漬処理よりは少し減っていたが、65%の回収率であった。気相によって臭素回収率をあまり落すことなく、使用する混合材料を削減できる。

以上のように、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を結合材とする難燃性樹脂組成物である積層板を、テトラリンと次亜りん酸ナトリウムを含む混合材料に浸漬し、200℃以上に加温することによって、速やかに分解処理することができると共に、難燃のための臭素を効率よく脱離することができると共に樹脂を原料として再利用することができる。

さらに減圧排気することによって、分解液の劣化および分解ガスの発生をも抑制することができ、難燃のための臭素もより高い効率で脱離することができる。さらには、熱硬化性樹脂分離後に回収する銅の酸化、ガラス織布などの基材の劣化を抑え、より品位の高い金属類などを回収することができる。

また、積層板を、気相の混合材料にだけ接触させた場合も、結合材である熱硬化性樹脂は分解することができ、難燃のための臭素も、液相も含む

T0E020-070301

浸漬条件よりは効率も落ちるが依然として効率よく脱離することができ、さらに使用する材料を削減できる。

従って、本処理方法は、ハロゲンを含む難燃性熱硬化性樹脂組成物を容易に分解でき、含有臭素を高効率で脱離回収できる。さらに、銅箔など金属類、ガラス織布など基材を容易に、しかも品位良く分離回収すると共に、使用する分解液の劣化の少ない処理方法である。

なお、減圧の程度はできるだけ真空に近い方がよい。好ましくは10 mmHg以下である。

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、200℃以上熱分解温度以下の範囲であればよい。

なお、エポキシ樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。エポキシ樹脂も難燃剤の種類も限定されず、添加型の難燃剤であってもよい。

また、樹脂硬化物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リスター紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であってもよい。

この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチング等の工程を得て製造されたプリント回路基板であってもよい。その場合、レジストは同様に分解される。

なお、本実施の形態では、エポキシ樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、およ

び塗料、パテ、接着剤などであっても良い。

また、本実施の形態では混合材料としてテトラリンと次亜りん酸ナトリウムの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノ、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カ

リウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料であればよい。

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

(実施の形態2)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法の実施の形態について説明する。

(実験例1)

本実施の形態では、ポリスチレンをベースにし、難燃剤を含有するハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の成形品であるテレビキャビネットを例に本発明の処理方法について説明する。

難燃剤テトラプロモビスフェノール A を含有するポリスチレン樹脂を成形し、テレビ用キャビネットを得た。

次に、このキャビネットを、塩化メチル、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、プロモホルム、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、フェノール、クレゾール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘキサノン、2-メチル-4-ペンタノン、ホロン、イソホロン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトフェノン、酢酸、アセトニトリル、ジエチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエ

チルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に接触させて処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化促進材料から平均分子量300のポリエチレングリコールを、脱ハロゲン化材料から亜鉛を選択し混合材料を構成した。

本実施例では、この混合材料とハロゲンを含む難燃性樹脂組成物であるポリスチレン樹脂を2軸混練押出し機によって接触させる。

テレビ用キャビネット成形品を200ミクロン角に粉碎し、先の混合材料と粗く混合した後、ホッパーより2軸混練押出し機に投入する。温度は200℃で行った。2軸混練押出し機における2本のスクリーによって与えられるせん断力により樹脂と混合材料は接触しながら加熱され押し出されていく。なお、この2軸混練押出し機にはベントが2ヶ所設けてあり、各ベント口から排出されるガス分は水酸化ナトリウム水溶液を2段通って系外に排出されるようになっている。100kg/hの速度で連続的に処理を行った。先端のダイスからは、液分と軟化した樹脂分が排出されるが、これ水に通し冷却した上で、固化した樹脂分をペレタイザーによってペレット化した。このとき液分は水に溶け、液中に溶解していた溶質は水中に再結晶析出した。

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

[illegible]

0℃では両者とも熱分解されていることがわかる。このために、多量のガスが派生すると共に、ダイスから排出されるポリスチレンの分子量は低下し、水に溶解するポリエチレングリコールの分子量も低下していた。ベントロに接続された水酸化ナトリウム水溶液からは臭素が検出されたが、樹脂における初期含有量の25%程度であった。臭素脱離の効果はあったものの、脱ハロゲン化促進材料であるポリエチレングリコールまで熱分解され反応促進の効果が得られなかったことがわかる。また、回収されたポリスチレンは大きく分子量低下していたために、そのままでは再利用したのでは物性が期待できないものであった。

以上のように、混合材料への接触の温度は、樹脂の熱分解温度未満の温度が好ましい。もちろん本実施の形態の値に限定されず、ポリスチレンの場合、300℃未満の温度の範囲であれば良い。

なお、ポリスチレンをベースとする樹脂の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。耐衝撃性を高めるためにポリブタジエンをグラフトしても良いし、強度を高めるためにガラス繊維などを充填していても良い。その他、着色剤や離型剤、難燃助剤などが充填混入されていても良い。

また、難燃剤の種類も限定されず、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、ヘキサブロモベンゼン、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、パーフロロシクロデカンエチレンビス(ペンタブロモベンゼン)、エチレンビステトラブロモフタルイミド、ヘキサブロモシクロデカン、含ハロゲンポリフォスフェート、塩素化パラフィン、ペンタブロムトルエン、オクタブロモジフェニルオキサイド、テトラブロモ無水フタル酸、臭素化(アルキル)フェノール、ト

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

...

シエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびテトラリンよりなる群から選択される少なくとも1種または複数種の混合であれば良い。

また、脱ハロゲン化材料についても、本実施の形態の亜鉛に限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

また、本実施例ではポリエチレングリコール液相での例を示したが、その他の脱ハロゲン化促進材料を選択肢、加温して気相状態であってもよい。そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、

水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸尿管を設け、その吸尿管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

また、本実施例では、2軸混練押出し機による例を示したが、この装置の仕様も本実施例に限定されない。例えば、スクリーンなどを有する溶剤バレルを設け、ダイスで排出されるより以前に液分を排出することもできる。また、ベント口を真空ポンプに接続し減圧でガス分を排出することもできる。

また、2軸混練押出し機に限定されず、単軸の押出し機やニーダ、あるいは2本ロールや3本ロールなどの回転ロールなどを用いて、せん断力を加えながら混合材料と難燃性樹脂組成物とを接触させることができる。あるいはステンレス槽などの反応層でバッチ処理することもできる。

(実施の形態3)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法の実施の形態について説明する。本実施の形態では、フェノール樹脂を結合材としたハロゲンを含む難燃性樹脂組成物であるプリント回路板を例に本発明の処理方法について説明する。

難燃剤デカブロモジフェニルエーテルを含有するフェノール樹脂ワニスクラフト紙に含浸させた後、加熱して溶剤を蒸発させ、プレプリグを製

造した。次に、このプレプリグを切断し、重ね合わせて、プレスに挿入し、加熱加圧してフェノール樹脂を硬化させ積層板を得た。

さらに、この銅張積層板に回路印刷、エッチング等の工程を経て、導体パターンを形成し、電子部品を装着することによってプリント回路板を得た。

次に、この積層板を、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ピフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む分解材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、

亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を含む混合材料に浸漬して処理を行う。本実施の形態では、脱ハロゲン化材料からテトラリンを、脱ハロゲン化材料から金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドを選択し混合材料を構成した。

プリント回路板を、この混合材料に浸漬し、真空ポンプで反応容器内の気体を排気減圧したうえで、270℃で5時間浸漬した。

反応終了後、100℃にまで放冷した後に、100℃で維持した状態で窒素ガスの拭き込み、開放したノズルより排出されるガスを水酸化ナトリウム水溶液に通してから排気した。

その結果、結合材である樹脂は分解され、テトラリン中に溶解もしくは分散し、基材であるクラフト紙も一部分解され変形し炭化状態であり、積層が一部剥がれていた。この変形による力も加わって、銅箔および電子部品は積層板より剥がれあるいは抜け分解液中で分離されていた。また、電子部品を構成するポリブチレンテレフタレートなど熱可塑性樹脂は液中に抜け落ちていた。また、この容器から窒素ガスによって排出したガスは白煙を生じていた。水酸化ナトリウム水溶液によって回収された臭素をイオンクロマトグラフによって測定したところ、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物である積層板の含有していた臭素の80%を回収していることがわかった。

以上のように、熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂を結合材とする樹脂硬化物であるプリント回路板を、テトラリンによって、樹脂分をあるいは基材を速やかに分解することができ、プリント回路板が有する難燃のための臭素を効率よく回収することができた。

また、銅箔や電子部品を分離回収することができた。有価物回収と、プリント回路板の減容化を可能にする方法であり、フェノール基板はその好適な対象である。さらに、本発明では、金属など品位よく回収することができ、ガスの発生量も少なく圧力も大きく上昇しないため、分解槽の耐圧性をあまり求めないし、分解生成物は固形分、溶液分として回収することができる。この生成物を分析か確認したところ、フェノールの架橋鎖が切れ、オリゴマー程度の分子量で存在していた。ホルムアルデヒドなど硬化剤で使用するることによって樹脂原料として再利用できる。

なお、減圧の程度はできるだけ真空に近い方がよい。好ましくは10 mmHg以下である。

また、分解処理時の温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されず、200℃以上熱分解温度未満の範囲であればよい。

なお、フェノール樹脂を結合材とする積層板の組成、構成などは本実施の形態の値に限定されない。フェノール樹脂もレゾール型でもノボラック型であってもよい。

また、難燃剤の種類も限定されず、フェノール芳香環に臭素を配置する反応型の難燃剤などであってもよい。

また、難燃性樹脂組成物の構成および製造方法も、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、基材は本実施の形態以外にも、ガラス繊維の不織布、ポリエステル繊維の織布または不織布、ナイロン繊維の織布または不織布、アクリル繊維の織布または不織布、アラミド繊維の織布または不織布、リントー紙、マイカペーパー、綿布、アスベスト等であってもよい。この場合、ポリエステル、ナイロン、アクリルなどからなる基材は、エポキシ同様に分解され得る。

また、難燃性熱硬化樹脂組成物が、銅張積層板から回路印刷、エッチン

グ等の工程を得て製造されたプリント回路基板であっても良い。その場合、レジストは同様に分解される。

なお、本実施の形態では、フェノール樹脂を結合材とした積層板の例を用いたが、これに限定されることなく、その他の形状を有する成形品、および塗料、パテ、接着剤などであっても良い。

また、本実施の形態では脱ハロゲン化促進材料としてテトラリンの例を示したが、組成、配合比などは以上の例に限定されず、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料を選択すれば良い。また、脱ハロゲン化材料についても、本実施の

形態の金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドに限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、

補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

(実施の形態4)

本発明のハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の処理方法の実施の形態について説明する。

無水フタル酸と、テトラヒドロ無水フタル酸と、無水フマル酸と、プロピレングリコールと、ジブロムネオペンチルグリコールとからなる不飽和ポリエステル65重量部に対して、スチレン35重量部となるよう混合し、重合禁止剤メトキシヒドロキノンを0.01重量部加えた上で、室温で攪拌溶解させ、不飽和ポリエステル樹脂を得た。

また、ポリジプロピレンアジペート36重量部を、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル64重量部に室温で攪拌溶解させ低収縮化剤を得た。

上記不飽和ポリエステル樹脂74重量部に対して、低収縮化剤26重量部、重合開始剤1, 1-(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンを1重量部加えて攪拌混合して樹脂液組成物を得た。

次に、充填剤である炭酸カルシウム17.8重量部、水酸化アルミニウム48.5重量部、離型剤であるステアリン酸亜鉛1.5重量部、着色剤である炭素粉末0.4重量部をニーダに移し、乾式混合を行った。約5分後、均一に混ざったこの乾式混合物に、先に混合しておいた樹脂液組成物22重量部を徐々に加え、混練し、均一なペースト状の混合物を得た。

更に、このペースト状混合物に、9.8重量部のガラス繊維をまんべんなく分散させながら、極力短時間で添加し、ガラス繊維が濡れて均一に分散したところで混練を終了して、熱硬化性樹脂硬化材料を製造した。

次に、電磁巻線を施した電磁積層鋼板を金型内に供給し、成形温度150℃で、この樹脂硬化材料の射出成形を行い、ハロゲンを含む難燃性熱硬

ドを含む混合材料によって、臭素を含むモールド構造体から臭素を脱離できると共に、不飽和ポリエステル樹脂を結合材とする樹脂組成物であるモールドモータにおける樹脂硬化部分は、素手でも剥げるくらい大いに硬度低下を示し、銅や鉄など高い品位の金属類などを回収することができる。

従って、本処理方法は、ハロゲンを脱離すると共に、樹脂硬化物を容易に剥離分離でき、電磁巻線や電磁積層鋼板の電磁部材など銅・鉄等の有価金属類を容易にしかも品位良く分離回収すると処理方法である。また、モールドモータも、本発明の処理方法によってハロゲン脱離により無害化すると共に、有価金属類を容易に回収できるようになった好適な例の一つである。

なお、本実施の形態では、モールドモータをそのままの状態で分解処理の対象としたが、粗破碎、切断等の前処理を行ってから処理することもできる。そうすることによって樹脂硬化部分の外表面からの厚みが薄肉化されるので、混合材料への浸漬すべき時間を短縮することができる。

また、モールドモータにクラックなどが生じれば、クラック面が新たな外表面となるので、樹脂硬化部分の外表面からの厚みは短縮されているので、ノミなどにより傷を生じさせるだけでも良い。

また、熱硬化性樹脂組成物の組成は、当然本実施の形態の配合に限定されるものではないし、含有するハロゲンも本実施の例に限定されず、添加型のものであってももちろん良い。

また、熱硬化性樹脂組成物の構成および製造方法は、本実施の形態に限定されることはなく、例えば、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカなどのフィラーや、ガラス繊維、炭素繊維などの強化剤、その他、増粘剤、離型剤、着色剤などを混入していてももちろん良い。

また、本実施の形態では、バルク状のモールド材について説明したが、バルク状以外にも、シート状のSMC (Sheet Molding Compound) や、粒状のPMC (Pelletized type Molding Compound) であってもよい。

なお、本実施の形態では混合材料として、脱ハロゲン化促進材料にプロピレングリコールを、脱ハロゲン化材料にナトリウムエトキシドを用いた例を示したが、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソプレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ジメトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテルおよびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラリン、ビフェニル、ナフタレン、1, 4-ヒドロキシナフタレン、ナフトール、1, 4-ナフトキノン、ピッチ、クレオソート油、メチルイソブチルケトン、イソホロン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンおよびアセトフェノンよりなる群から選択される少なくとも1種を含む脱ハロゲン化促進材料と、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、

T09090338-070301

ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料とからなる混合材料であればよい。

また、窒素置換の代わりに、減圧による排気処理を用いることもできし、窒素置換後に減圧排気することによって、より劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性熱硬化性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性熱硬化性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、補足するアルカリ溶液は、満たした容器を複数用意して、複数回アルカリ溶液に通すことが好ましい。

なお、処理における温度も、もちろん本実施の形態の値に限定されない。

樹脂の熱分解温度未満であれば良い。

また、モールドモータの分解処理後の樹脂硬化部分の剥離分離には、耐薬品性のグローブをはめた素手でも良いし、へら、もしくは押し型などの治具によっても良い。また、高圧水の照射による剥離分離でも勿論良い。

以上説明したように、本発明によるハロゲンを含む難燃性樹脂組成物の脱ハロゲン化処理方法を用いれば、ハロゲンを分離回収でき、ハロゲンを含む難燃性樹脂組成物からはハロゲン化ダイオキシンやハロゲン化ジベンゾフランなどの有害物を発生し得ない無害なものとすることができると共に、樹脂および組成物が含有する充填剤などを回収し再利用することができる。

09898338-070301

形態の金属アルコキシドであるナトリウムエトキシドに限定されることなく、テトラリン、次亜りん酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、ヒドラジン、ジイミド、ギ酸、アルデヒド、糖類、硫化水素、リチウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉄、チタン、水素化アルミニウムリチウム、水素化リチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、アルコール性カリ、金属アルコキシド、アミン、ヨウ化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種の脱ハロゲン化材料を選択し、混合材料を構成すれば良い。

また、減圧の代わりに、窒素置換による脱気処理を用いることもできるし、窒素置換後に減圧排気することによって、より酸化劣化の少ない処理にすることもできる。

また、本発明では液相による浸漬と、気相の例を示したが、そのどちらでもよく、また気液相が存在する状態で両相に接触している処理であっても良い。すなわち、室温において液状の混合材料に難燃性樹脂組成物を漬け密閉後、加熱によって混合材料に気液平衡ができ、そのどちらにも難燃性樹脂組成物が接している状態であってもよい。

さらに、処理によって発生したガスを補足するのは、本実施の形態の水酸化ナトリウム水溶液に限らず、アルカリ金属酸化物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属アルコキシド、アミン類などのアルカリと、溶媒としては、水の他に、アルコール、グリコール、エーテルなどを用いることができる。アミンなどアルカリは単独でもアルカリ溶液として用いられる。また、固形のアルカリを詰めた吸収管を設け、その吸収管に発生ガスを通してよい。また、